

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

PCT

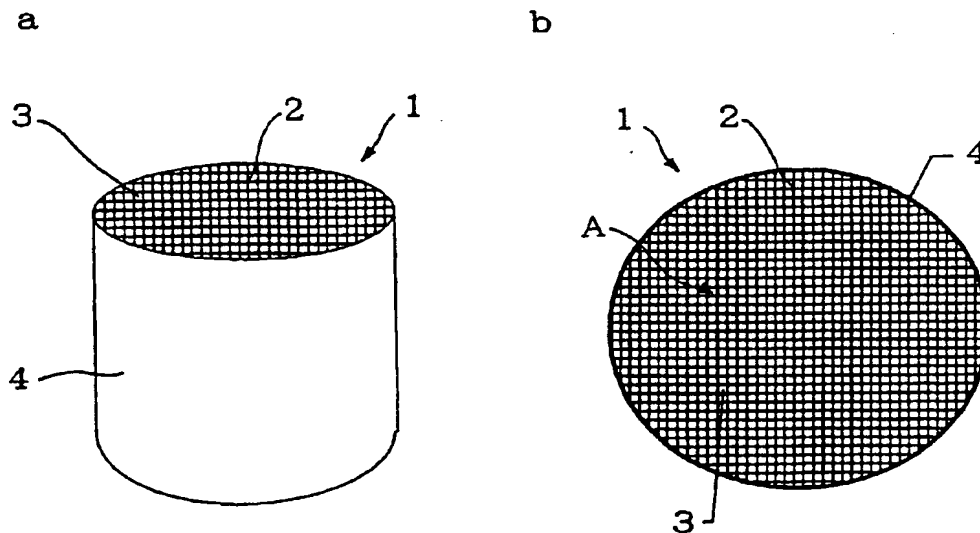
(10) 国際公開番号
WO 02/11884 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/04, B01D 53/94, F01N 3/28 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川結輝人 (ICHIKAWA, Yukihito) [JP/JP]. 近藤隆宏 (KONDO, Takahiro) [JP/JP]. 宮崎 誠 (MIYAZAKI, Makoto) [JP/JP]. 白井正宏 (SHIRAI, Masahiro) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06632
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 1 日 (01.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-236122 2000 年 8 月 3 日 (03.08.2000) JP
- (74) 代理人: 渡邊一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

[続葉有]

(54) Title: CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: セラミック製ハニカム構造体



(57) Abstract: A ceramic honeycomb structure (1) comprising a cell partitions (ribs) (2) forming a complex of cells (3) adjacent to one another and a honeycomb outer wall (4) encompassing and holding the outermost cells disposed at the periphery of the cell complex. The thickness (T_c) of the basic wall (basic cell partition thickness) of each cell partition (2) is $T_s \leq 0.12$ mm. The thickness (T_s) of the honeycomb outer wall is $T_s \geq 0.05$ mm. The rate of opening area (P) of the cells is $P \geq 80\%$. The thicknesses ($Tr1$ to $Tr5-20$) of the cell partitions of the cells from the outermost cell or a first start cell to a first end cell of any of the fifth to 20-th cells continuing in ward from the first start cell have a relationship with the basic cell partition thickness (T_c), $1.10 \leq (Tr1 \text{ to } Tr5-20)/T_c \leq 3.00$.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

明細書

セラミック製ハニカム構造体

技術分野

本発明は、セラミック製ハニカム構造体に関する。さらに詳しくは、圧力損失の増大及び耐熱衝撃性の低下によるマイナス面と、アイソスタティック強度の向上並びに隔壁形状及びハニカム構造体外形状の高精度化によるプラス面との調和をバランス良く実現した、自動車排気ガス浄化触媒用担体等として好適な、セラミック製ハニカム構造体に関する。本発明のセラミック製ハニカム構造体は、その他にディーゼルパティキュレートフィルタ等のろ過用途、あるいは燃料電池改質器用触媒担体等の各種化学反応器用途、熱交換体用途としても好適である。

背景技術

従来、自動車排気ガス浄化用触媒は、セラミック製のハニカム担体（ハニカム構造体）の各セル表面に触媒成分が担持されていわゆるハニカム触媒を形成するが、その軸方向強度が断面（径）方向のそれよりも高いことから、ハニカム担体の軸方向で把持する構造が採用されていた。この場合、その軸方向に把持する際に外周部付近で破損することを防ぐため、外周部のセル隔壁（リップ）を内部よりも厚くして、ハニカム担体の軸方向の耐圧強度を高めていた。

しかしながら、最近、エンジンの高出力化指向に伴うハニカム触媒での圧力損失の低減要求や、排ガス規制強化に伴う触媒担体全体の有効利用の要請により、ハニカム触媒担体を軸方向把持するのではなく、ハニカム触媒担体の外周面で主に把持する構造が採用され始めた。これは、

また、これらの従来技術においては、内部隔壁厚さが0.15mm以上と厚いハニカム構造体で、しかも軸方向把持であるため、外壁厚さは問題とならなかった。強いて挙げれば、外壁厚さが厚くなりすぎると耐熱衝撃特性が低下することが指摘されているに過ぎなかった。

さらに、再公表特許（国際公開番号WO98/05602）には、隔壁平均厚さ T が0.05～0.13mm、周壁平均厚さが T よりも大であり、隔壁と周壁の平均接触幅 W との関係が、 $W > T$ 、かつ、 $0.7 \geq -(T/4) + 0.18$ であるセラミック製ハニカム構造体が提案されている。

しかし、このセラミック製ハニカム構造体は、ハンドリング時のふち欠け防止では一定の効果を発揮するものの、圧力損失の増大及び耐熱衝撃性の低下の面と、アイソスタティック強度の向上並びに隔壁形状及びハニカム構造体外形状の高精度化の面とにおいて必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

特に、隔壁形状及びハニカム構造体外形状の高精度化については、これまで綿密な検討が行われていないのが現状である。すなわち、セラミック製ハニカム構造体は、一般に、例えば、コーージェライト質セラミックス用の原材料を格子状のスリットが加工された口金を用いて押出し成形によって成形され、乾燥、焼成して製品となるが、これまでのように隔壁厚さが0.15mm以上と厚かった時には問題にならなかったが、隔壁厚さが薄くなると、隔壁は、後述する原因から押出し成形時に変形し易いため、得られた焼成体のアイソスタティック強度試験結果は満足し得るのものではなかったにもかかわらず、十分な検討は行われていないの現状である。変形した隔壁は、その部分で小さな力により破壊する。これは、隔壁が変形せずに、高精度に成形されていれば、外周面から圧力が作用した場合、理論上は圧縮応力場となり、ハニカム構造体の破壊

考えられていたが、実際に外径が $\phi 90\text{ mm}$ 、長さ 110 mm でセル形状が正方形、隔壁厚さ 0.11 mm 、セル密度 $9.3 \times 10^5\text{ セル}/\text{m}^2$ （隔壁間隔 1.04 mm ）のコージェライト質薄壁ハニカム構造体で外壁厚さを $0.1 \sim 0.9\text{ mm}$ まで変えた試料を製作してアイソスタティック強度試験を実施した結果、図5に示すように、 0.4 mm よりも外壁厚さを厚くしても強度が向上せず逆に低下する傾向であった。

単に外壁厚さを厚くしてもアイソスタティック強度が向上しない原因としては、外壁厚さを厚くするに従って、押出し成形直後の成形体で外周セルの隔壁（リブ）形状の変形量が増大するとともに、変形した隔壁の数も増加することが考えられる。これは、外壁厚さを厚くすると、押出し成形時に原料が口金のスリットを通過する際、外壁を形成するスリットを通る原料流量が増えるため、外周セルのリブが外壁の方に引きずられて、外壁での原料流れと隔壁での原料流れとがアンバランスになることが考えられるが、主な要因としては、隔壁自身が薄くなったことで座屈変形し易くなったこと、及び押出し成形後にハニカム構造体をその外周面において治具で受け止める時にハニカム構造体の自重でハニカム構造体の変形することから外壁及び内部の隔壁、特に外周部隔壁の形状が変形することも考えられる。この影響は隔壁が薄くなるに従い、また構造体寸法が大きくなるに従い大きくなると考えられる。

材料力学によれば、座屈強度は基本的に下式に示すように、隔壁厚さの二乗に比例する。この式から、隔壁の薄壁化がハニカム担体の強度に非常に大きな影響を及ぼしていることがわかる。

$$\text{座屈強度 } P = (k \pi^2 E) \times (t / L)^2$$

（ k ：係数、 E ：ヤング率、 L ：隔壁長さ、 t ：隔壁厚さ）

また、図6に示すように、隔壁厚さ 0.11 mm の担体を電気炉内で所定時間加熱して均一温度にした後、炉内から取り出す過冷却耐熱衝撃

落ち着くことが認められた。1～2番目までの肉厚化では全く強度向上は見られなかったが、3番目以上からやや向上のきざしがみられ、5番目から明らかに向上がみられた。

また、ハニカム構造体の外形寸法を種々変えて調べたところ、直径が144mm以上又はそれと同等の断面積を有する楕円断面等のハニカム構造体の場合には10～30番目のいずれかのセルまでのそれぞれそれぞれの隔壁厚さを厚くすれば強度向上がみられ10～40番目のセル隔壁を厚くしてもその向上の度合いは落ち着くという上述と同様の傾向が認められた。

図8は、最外周のセルを起点セルとして、そこから13番目までのセルのそれぞれの隔壁厚さ($T_{r_1} \sim T_{r_{13}}$)を、基本セル隔壁厚さ(T_c)に対する比 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{13}}) / (T_c)]$ として、1.00～3.00まで順次厚くしてアイソスタティック強度(%)を測定した結果を示す。図8からわかるように、基本セル隔壁厚さ(T_c)に対する比 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{13}}) / (T_c)]$ が、1.10のところで急激なアイソスタティック強度の向上が認められ、 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{13}}) / (T_c)]$ が2.5のところでその向上の度合いは落ち着くことが認められた。

図9は、図8の一部拡大図である。図9からわかるように、アイソスタティック強度の急激な向上は $[(T_{r_1} \sim T_{r_{13}}) / (T_c)]$ が1.20のところまでであるから、 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{13}}) / (T_c)]$ が1.20以上の条件を採用することが好ましい。

図10は、最外周のセルを起点セルとして、そこから13番目までのセルのそれぞれの隔壁厚さ($T_{r_1} \sim T_{r_{13}}$)を、基本セル隔壁厚さ(T_c)に対する比 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{13}}) / (T_c)]$ として、1.00～3.00まで順次厚くして圧力損失(%)を測定した結果を示す。図10からわかるように、 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{13}}) / (T_c)]$ が3.00のところか

都合な場合には、ケース4～ケース5のように、最外周セルから内方のセルを順次その隔壁厚さを薄くすることが好ましい。

図12は、図11の場合において、圧力損失を測定する代わりに、耐熱衝撃性比(%)を測定した結果を示す。図12からわかるように、ケース1に比して、ケース2～5のように所定位置のセルからセル隔壁厚さを内方に向かって順次薄くなるように変化させた場合には、耐熱衝撃性比を向上させることができる。

図13は、最外周のセルを起点として、そこから30番目までのいずれかのセルまでのそれぞれのセルの隔壁厚さ($T_{r_1} \sim T_{r_{30}}$)の、基本セル隔壁厚さ(T_c)に対する比 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{30}}) / (T_c)]$ を2.0として圧力損失(%)を測定した結果を示す。図13からわかるように、厚くしたセル数が20番目を越えたところから圧力損失が増大することがわかる。

図14は、最外周のセルを起点として、そこから20番目までのいずれかのセルまでのそれぞれの隔壁厚さ($T_{r_1} \sim T_{r_{20}}$)を、基本セル隔壁厚さ(T_c)に対する比 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{20}}) / (T_c)] = 1.60$ で順次厚くして、外形輪郭度(mm)を測定した結果を示す。図14からわかるように、厚くしたセル数が5番目を越えたところから外形輪郭度(寸法精度)は向上し、15番目のセルのところで、隔壁厚さに変化を設けない基本セルと厚さが同一の場合に比べ、半分の形状精度となった。外周部の隔壁肉厚化により剛性が向上し構造体の成形から焼成に至る工程での変形抑制が行われた効果と考えられる。また、成形の均一性向上にも寄与していると考えられる。

上述の研究の結果として、本発明によれば、下記のセラミック製ハニカム構造体が提供される。

[1] 複数のそれぞれ隣接したセル(貫通路)の複合体を形成するセ

るセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させた前記 [1] 又は [2] に記載のセラミック製ハニカム構造体。

[4] 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の、前記セル（貫通路）の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が厚さとして内方側が短い下底を有する逆台形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、逆台形の下底が順次短くなるように変化させ、最短の下底を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させた前記 [1] 又は [2] に記載のセラミック製ハニカム構造体。

[5] 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の、前記セル（貫通路）の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が厚さとして内方側が短い下辺を有する糸巻き形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、糸巻き形の下辺が順次短くなるように変化させ、最短の下辺を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させた前記 [1] 又は [2] に記載のセラミック製ハニカム構造体。

[6] 最外周セルのセル隔壁厚さ (T_{r_1}) が、前記基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq T_{r_1} / T_c \leq 3.00$ の関係を有するとともに、最外周セルを第3の起点セルとして、そこから内方に連続する3～20番目の範囲内のいずれかの第3の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}$) が、基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有し、それぞれのセル隔壁の、前記セル（貫通路）の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が、厚さとしての短辺を有する長形状、厚さとして

] のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

[12] 前記ハニカム外壁の断面形状が円形の場合、その直径が144mm以上で、その断面形状が円形以外の場合、前記円形の場合と同等の断面積を有するとともに、前記最外周セルを第1の起点セルとして、前記第1の終点セルを、前記最外周セルから内方に連続する10～30番目の範囲内のいずれかのセルまでとし、それぞれのセル隔壁厚さ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 30}}$)が、基本セル隔壁厚さ(T_c)との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 30}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有する前記[1]～[10]のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

[13] 前記セル隔壁及び前記ハニカム外壁が、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート(AT)、ジルコニア及び炭化珪素からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料から形成されてなる前記[1]～[12]のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

[14] 自動車排気ガス浄化触媒用担体に用いられる前記[1]～[13]のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

[15] 前記セル隔壁の表面に触媒成分が担持され、前記ハニカム外壁の外周面で把持されて、触媒コンバーターに組み込まれる前記[1]～[14]のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

[16] 前記セルのコーナー部が、1.2mm以下の曲率半径を有するように形成されている前記[1]～[15]のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

前記セル隔壁と前記ハニカム外壁とが接する交点が、1.2mm以下の曲率半径を有するように形成されている前記[1]～[16]のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

[18] セラミック製ハニカム構造体がセル変形を有するものであっ

）の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が厚さとして内方側が短い下底を有する逆台形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、逆台形の下底が順次短くなるように変化させ、最短の下底を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ（ T_c ）と一致させた一例を模式的に示す断面図である。図3（b）は、本発明のセラミック製ハニカム構造体において、第1の終点セルに内方で隣接するセルを第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の、セル（貫通路）の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が厚さとして内方側が短い下辺を有する糸巻き形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、糸巻き形の下辺が順次短くなるように変化させ、最短の下辺を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ（ T_c ）と一致させた一例を模式的に示す断面図である。図3（c）は、本発明のセラミック製ハニカム構造体において、第1の終点セルに内方で隣接するセルを第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の、セル（貫通路）の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が厚さとしての短辺を有する長形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、長方形の短辺が順次短くなるように変化させ、最短の短辺を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ（ T_c ）と一致させた一例を模式的に示す断面図である。図4は、本発明のセラミック製ハニカム構造体（ハニカム担体）をコンバーター容器に組み込んだ例を模式的に示す説明図である。図5は、外径が $\phi 90\text{ mm}$ 、長さ 110 mm でセル形状が正方形、隔壁厚さ 0.11 mm 、セル数 600 cpsi （隔壁間隔 1.04 mm ）のコーゼライト質薄壁ハニカム構造体で外壁厚さを $0.1 \sim 0.9\text{ mm}$ まで変えた試料を製作してアイソスタティック強度試験を実

な平面で切断した断面が厚さとして内方側が短い下辺を有する糸巻き形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、糸巻き形の下辺が順次短くなるように変化させ、最短の下辺を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させた場合 (ケース 3)、最外周セルの隔壁厚さ (T_{r_1}) の、基本セル隔壁厚さ (T_c) に対する比 $[(T_{r_1}) / (T_c)]$ を 2.0 として、さらに 2 番目以降のセルの隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の、セル (貫通路) の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が厚さとして内方側が短い下底を有する逆台形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、逆台形の下底が順次短くなるように変化させ、最短の下底を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させて圧力損失 (%) を測定した場合 (ケース 4)、最外周セルの隔壁厚さ (T_{r_1}) の、基本セル隔壁厚さ (T_c) に対する比 $[(T_{r_1}) / (T_c)]$ を 2.0 として、さらに 2 番目以降のセルの隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の、セル (貫通路) の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が厚さとして内方側が短い下辺を有する糸巻き形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、糸巻き形の下辺が順次短くなるように変化させ、最短の下辺を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させて圧力損失 (%) を測定した場合 (ケース 5) をそれぞれ示すグラフである。図 12 は、図 11 の場合において、圧力損失を測定する代わりに、(%) を測定した結果を示すグラフである。図 13 は、最外周のセルを起点として、そこから 30 番目までのいずれかのセルまでのそれぞれのセルの隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{30}}$) の、基本セル隔壁厚さ (T_c) に対する比 $[(T_{r_1} \sim T_{r_{30}}) / (T_c)]$ を 2.0 として圧力損失 (%) を測定した結果を示すグラフである。図 14 は、最外周のセルを起点として、そこから 20 番目までのいずれかのセルまでのそれぞれの隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{20}}$) を、基本セル隔壁厚さ (T_c) に対する比 [

0.5 mm以上、好ましくは、0.1 mm以上、基本セル部分の開口率（P）が80%以上という条件においては、最外周セルを第1の起点セルとして、そこから内方に連続する3～15番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ（ $T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 15}}$ ）が、基本セル隔壁厚さ（ T_c ）との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 15}}) / T_c \leq 3.00$ 、好ましくは、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 15}}) / T_c \leq 2.50$ 、さらに好ましくは、 $1.20 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 15}}) / T_c \leq 1.60$ の関係を有するように設定することにより、薄壁化したハニカム構造体において、圧力損失の増大によるマイナス面と耐熱衝撃性の向上によるプラス面との調和をバランスよく実現するとともに、アイソスタティック強度の向上及び隔壁形状並びにハニカム構造体外形状の高精度化を実現することができる。

以下、本発明のセラミック製ハニカム構造体の実施の形態について、図面を参照しつつさらに具体的に説明する。

図1（a）は、本発明のセラミック製ハニカム構造体の一例を模式的に示すで、斜視図、図1（b）はその平面図である。セラミック製ハニカム構造体1は、セル隔壁2により仕切られた複数の貫通孔（セル）3の複合体からなっている。セル3の複合体の最外周に位置する最外周セルを、ハニカム外壁4が囲繞して保持している。

図2（a）は、図1（b）のA部の部分拡大図で、図2（b）は、図1（b）のさらなる拡大図である。図2（a）、（b）に示すように、外壁4に最も近接して最外周セル（第1の起点セル）8があり、最外周セル（第1の起点セル）8から内方に2番目のセル9が連続している。最外周セル（第1の起点セル）8の隔壁厚さを T_{r_1} で、また、この2番目のセル9の隔壁厚さを T_{r_2} で示す。同様に3～15番目の範囲内のいずれかのセル（第1の終点セル）10の隔壁の厚さを $T_{r_{3 \sim 15}}$ で示す。な

内方側が短い下辺を有する糸巻き形状（図 3（b））で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、長方形の短辺、逆台形の下底又は糸巻き形の下辺が順次短くなるように変化させ（短くする比率は 1.10～3.00 の範囲内とすればよい）、最短の短辺、下底又は下辺を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ（ T_c ）と一致させることが好ましい。このように構成することによって、圧力損失や耐熱衝撃性比の向上を図ることができる。

また、外周部のセルの隔壁の厚肉化によるハニカム担体の重量の増加を防止するために、ハニカム構造体の最外周セル隔壁と外壁とが接する個所を肉盛り（接点肉盛り）したり、隣接する隔壁が、隔壁間が狭まりながら外壁と接する個所で、少なくともそれらの隔壁間において外壁の内側に肉盛り（V字接続肉盛り）して、上述の、隔壁（リブ）形状の高精度化、アイソスタティック強度の向上等の効果を維持しつつ、セル隔壁の厚さを相対的に薄くしてもよい。

具体的には、セルのコーナ一部を、1.2 mm以下の曲率半径を有するように形成することが好ましく、また、セル隔壁とハニカム外壁とが接する交点が、1.2 mm以下の曲率半径を有するように形成することが好ましい。

また、本発明においては、最外周セルのセル隔壁厚さ（ T_{r_1} ）が、前記基本セル隔壁厚さ（ T_c ）との間に、 $1.10 \leq T_{r_1} / T_c \leq 3.00$ の関係を有するとともに、最外周セルを第 3 の起点セルとして、そこから内方に連続する 3～20 番目の範囲内のいずれかの第 3 の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ（ $T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}$ ）が、基本セル隔壁厚さ（ T_c ）との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有し、それぞれのセル隔壁の、前記セル（貫通路）の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が、厚さとしての短辺を有する長

ずれかのセルまでとして、全体的に肉厚化部分を延長し、それぞれのセル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}$) 好ましくは ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 30}}$) の、基本セル隔壁厚さ (T_c) に対する比 ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}} / T_c$ 、好ましくは ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 30}} / T_c$ を、通常は、 $1.10 \sim 3.00$ 、実用上は、 $1.10 \sim 2.50$ 、さらに実用上は、 $1.20 \sim 1.60$ となるように構成することが好ましい。

また、本発明に用いられるセル隔壁及びハニカム外壁としては、例えば、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、アルミニウムチタネート (AT)、ジルコニア及び炭化珪素からなる群から選ばれる少なくとも1種の材料から形成されてなるものを挙げることができる。

図4は、本発明のハニカム担体をコンバーター容器に組み込んだ例を模式的に示す説明図で、ハニカム担体13がコンバーター容器11内において、その外周面でリング12により把持されて組み込まれている。リング12としては特に制限はないが、通常、金属メッシュ製のものが使用される。なお、コンバーター容器11とハニカム担体13の外周面との間には、マット、クロス等の緩衝部材14を介在させることが好ましい。

次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、実施例で得られたハニカム構造体は、以下に示す方法により性能を評価した。

アイソスタティック強度試験

社団法人自動車技術会発行の自動車規格 J A S O 規格 M 5 0 5 - 8 7 に準拠して試験をし評価した。なお、表1においては、向上せず (標準と比較して向上が有意差として認められない場合)、やや向上、向上の3段階で評価した。

さらに16～20番目のセルの隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の断面が逆台形状で、かつ内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを0.075mmの基本セル隔壁厚さ(Tc)と一致させた場合を示す。実施例19は、同様に断面が糸巻き形状で、かつ内方に向かって順次薄くなるように変化させた場合を示す。実施例21及び22は、最外周セルを起点セルとして、そこから20番目のセルまでの、それぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の断面が、逆台形状又は糸巻き形状で、かつ内方に向かって順次薄くなるように変化させ、その最薄部の厚さを0.075mmの基本セル隔壁厚さ(Tc)と一致させた場合を示す。実施例50、51、52及び53の場合も同様である。

表 2

実施例又は 比較例	セル構造 (mil/cpsi)	基本隔壁厚	肉厚隔壁厚	肉厚隔壁厚/ 基本隔壁厚比	肉厚化セル数	アイソスタテ イック強度	形状精度	圧力損失 (馬力)	耐熱衝撃性
比較例 8	2.0/900	0.050	0.050	1.0	0	標準	標準	標準	標準
実施例 2 6	"	"	0.055	1.1	10	やや向上	やや向上	増加	標準と同等
実施例 2 7	"	"	0.060	1.2	10	やや向上	向上	増加	"
実施例 2 8	"	"	0.065	1.3	10	やや向上	向上	増加	"
実施例 2 9	"	"	0.070	1.4	10	向上	向上	増加	"
実施例 3 0	"	"	0.075	1.5	10	向上	向上	増加	"
実施例 3 1	"	"	0.080	1.6	10	向上	向上	増加	"
実施例 3 2	"	"	0.085	1.7	10	向上	向上	増加	若干低下
実施例 3 3	"	"	0.090	1.8	10	向上	向上	増加	若干低下
実施例 3 4	"	"	0.100	2.0	10	向上	向上	増加	低下
実施例 3 5	"	"	0.125	2.5	10	向上	向上	増加	低下
実施例 3 6	"	"	0.150	3.0	10	向上	向上	増加	若干低下
比較例 9	"	"	0.175	3.5	10	向上	向上	急増	大幅低下
実施例 3 7	"	"	0.080	1.6	2	向上せず	向上せず	微増	標準と同等
実施例 3 8	"	"	"	"	5	やや向上	やや向上	微増	"
実施例 3 9	"	"	"	"	7	やや向上	向上	増加	"
実施例 4 0	"	"	"	"	10	向上	向上	増加	若干低下
実施例 4 1	"	"	"	"	15	向上	向上	増加	"
実施例 4 2	"	"	"	"	20	向上	向上	増加	"
比較例 1 0	"	"	"	"	25	向上	—	急増	"

表 4

実施例又は 比較例	セル構造 (mil/cpsi)	基本隔壁厚	肉厚隔壁厚	肉厚隔壁厚/ 基本隔壁厚	肉厚化セル数	アイソスタテ イック強度	形状精度	圧力損失 (馬力)	耐熱衝撃性
比較例 1 9	1.5/900	0.035	0.035	1.0	0	標準	標準	標準	標準
実施例 4 8	"	0.035	0.065	1.86	15	向上	向上	増加	標準と同等
比較例 2 0	2.0/1200	0.050	0.050	1.0	0	標準	標準	標準	標準
実施例 4 9	"	0.050	0.080	1.60	10	向上	向上	増加	標準と同等
比較例 2 1	1.5/1200	0.035	0.035	1.0	0	標準	標準	標準	標準
比較例 2 2	"	"	0.065	1.86	2	向上せず	向上せず	微増	標準と同等
比較例 2 3	"	"	"	"	10	向上	向上	増加	標準と同等
実施例 5 0	"	0.035	"	"	15	向上	向上	増加	標準と同等
実施例 5 1	"	"	~0.035 0.065~ 0.035	逆台形の減 "	16-20 30	向上	向上	急増	若干低下
比較例 2 4	1.0/1200	0.025	0.035	1.0	0	標準	標準	標準	標準
実施例 5 2	"	0.025	0.065 ~0.025	2.6 逆台形の減	10 11-20	向上	向上	増加	標準と同等
比較例 2 5	1.0/1800	0.025	0.035	1.0	0	標準	標準	標準	標準
実施例 5 3	"	0.025	0.065 ~0.025	2.6 逆台形の減	10 11-20	向上	向上	増加	標準と同等

～5番目のセルに該当する場合であっても、補強セルを用いない通常のセル隔壁を有するものを用いた場合に比べ1.2倍の強度向上という効果が得られた。

また、上述のハニカム構造体の性能の評価の他に、図17に示すような、起点セルから終点セルまでのセルのうち、少なくとも1組以上の互いに隣接するもの同士（図17においては、 R_x 及び R_y の1組）の境界部に、セル（貫通路）の形成方向に波形形状を有する波型セル隔壁を備えたハニカム構造体の方が、波形形状を持たない通常のセル隔壁を備えたものよりも、耐熱衝撃性に優れてることが確かめられた。すなわち、少なくとも波形形状を有する境界部を含む場所に、後述するバーナ試験（クラックの発生の有無を観察する試験）で、1200℃で5分間加熱し、5分間冷却を10サイクル行なったところ、波型セル隔壁を備えたハニカム構造体の方が、波形形状を持たない通常のセル隔壁を備えたものよりも、耐熱衝撃性に優れている（クラックが発生し難い）ことが確かめられた。ここで、用いたハニカム構造体の形状は、実施例1で用いたものと同一の材質、形状のものを用いた。

バーナ試験

図18に示す試験装置を用いた。この装置は、マーモント排ガスシュミレーター モデルNo. 3もしくはその同等品、又は日本ガイシ（株）製 水圧式アイソスタティック試験装置もしくはその同等品である。図18に示すように、この装置は、メインバーナー101、パイロットバーナー102、燃焼室103、バイパス104、ホルダー105を備えた構成を有している。燃焼室103にはLPG106及び加熱用エアー107が供給されスーパープラグ108で点火して燃焼させる。また、ホルダー105中に試料110及びその近傍に熱電対109がそれぞれセットされる。なお、バイパス104は、加熱用エアー107と冷却

請求の範囲

1. 複数のそれぞれ隣接したセル（貫通路）の複合体を形成するセル隔壁（リブ）と、このセル複合体の最外周に位置する最外周セルを囲繞して保持するハニカム外壁とから構成されたセラミック製ハニカム構造体であって、

セル隔壁の基本壁厚さ（基本セル隔壁厚さ）（ T_c ）が、 $T_c \leq 0.12 \text{ mm}$ 、ハニカム外壁厚さ（ T_s ）が、 $T_s \geq 0.05 \text{ mm}$ 、及びセルの開口率（ P ）が、 $P \geq 80\%$ であるとともに、

最外周セルを第1の起点セルとして、そこから内方に連続する3～20番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ（ $T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}$ ）が、基本セル隔壁厚さ（ T_c ）との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有することを特徴とするセラミック製ハニカム構造体。

2. 前記最外周セルを第1の起点セルとして、そこから内方に連続する3～15番目の範囲内のいずれかの第1の終点セルまでの、それぞれのセル隔壁厚さ（ $T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 15}}$ ）が、基本セル隔壁厚さ（ T_c ）との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 15}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有する請求項1に記載のセラミック製ハニカム構造体。

3. 前記第1の終点セルに内方で隣接する次のセルを第2の起点セルとして、そこから内方に連続する3～5番目の範囲内のいずれかの第2の終点セルまでのそれぞれのセル隔壁厚さを、それぞれのセル隔壁の、前記セル（貫通路）の形成方向に対して垂直な平面で切断した断面が厚さとしての短辺を有する長形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、長方形の短辺が順次短くなるように変化させ、最短の短辺を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ（ T_c ）と一致させた請求項1又は

が短い下底を有する逆台形状又は厚さとして内方側が短い下辺を有する糸巻き形状で、かつ内方のセル隔壁になるに従って、長方形の短辺、逆台形の下底又は糸巻き形の下辺が順次短くなるように変化させ、最短の短辺、下底又は下辺を有するセル隔壁の厚さを基本セル隔壁厚さ (T_c) と一致させた請求項 1 に記載のセラミック製ハニカム構造体。

7. 前記セル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}$) のそれぞれが、前記基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}) / T_c \leq 2.50$ の関係を有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

8. 前記セル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{3 \sim 20}}$) のそれぞれが、前記基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.20 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{5 \sim 20}}) / T_c \leq 1.60$ の関係を有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

9. 前記セルの断面形状が、3 角形以上の多角形状である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

10. 前記ハニカム外壁の断面形状が、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形又は左右非対称な異形状である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

11. 前記ハニカム外壁の断面形状が円形の場合、その直径が 144 mm 以上で、その断面形状が円形以外の場合、前記円形の場合と同等の断面積を有するとともに、前記最外周セルを第 1 の起点セルとして、前記第 1 の終点セルを、前記最外周セルから内方に連続する 10 ～ 40 番目の範囲内のいずれかのセルまでとし、それぞれのセル隔壁厚さ ($T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}$) が、基本セル隔壁厚さ (T_c) との間に、 $1.10 \leq (T_{r_1} \sim T_{r_{10 \sim 40}}) / T_c \leq 3.00$ の関係を有する請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

ルが 3 ～ 5 番目のセルであり、その直径が 1 2 0 mm を超える場合、第 1 の終点セル又は第 3 の終点セルが 6 ～ 2 0 番目のセルである請求項 1 ～ 1 7 のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

1 9. 前記第 1 の起点セルから前記第 1 の終点セルまで、前記第 2 の起点セルから前記第 2 の終点セルまで、又は前記第 3 の起点セルから前記第 3 の終点セルまでのセルのうち、少なくとも一組み以上の互いに隣接するもの同士の境界部に、セル（貫通路）の形成方向に波形形状を有する波型セル隔壁を備えてなる請求項 1 ～ 1 8 のいずれかに記載のセラミック製ハニカム構造体。

図2(a)

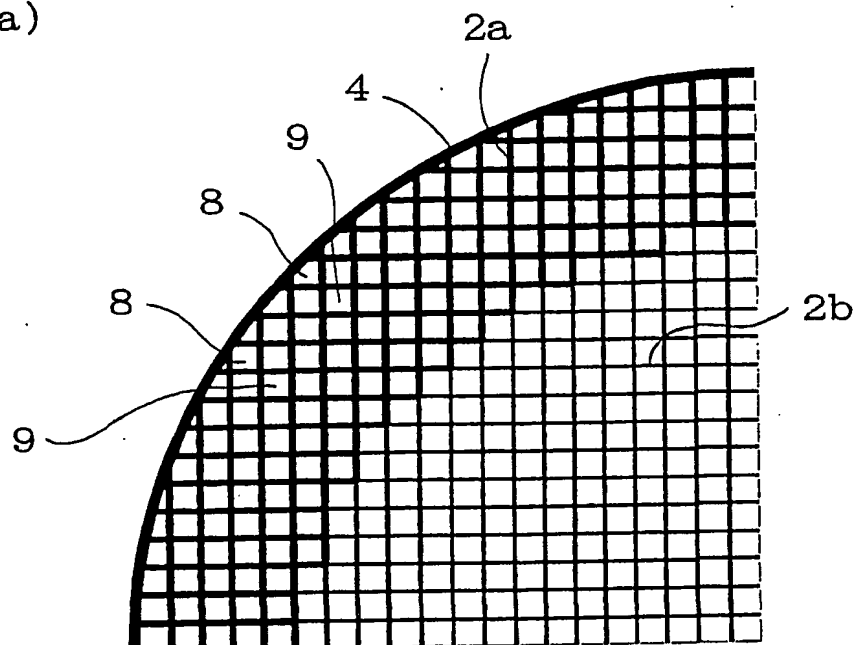
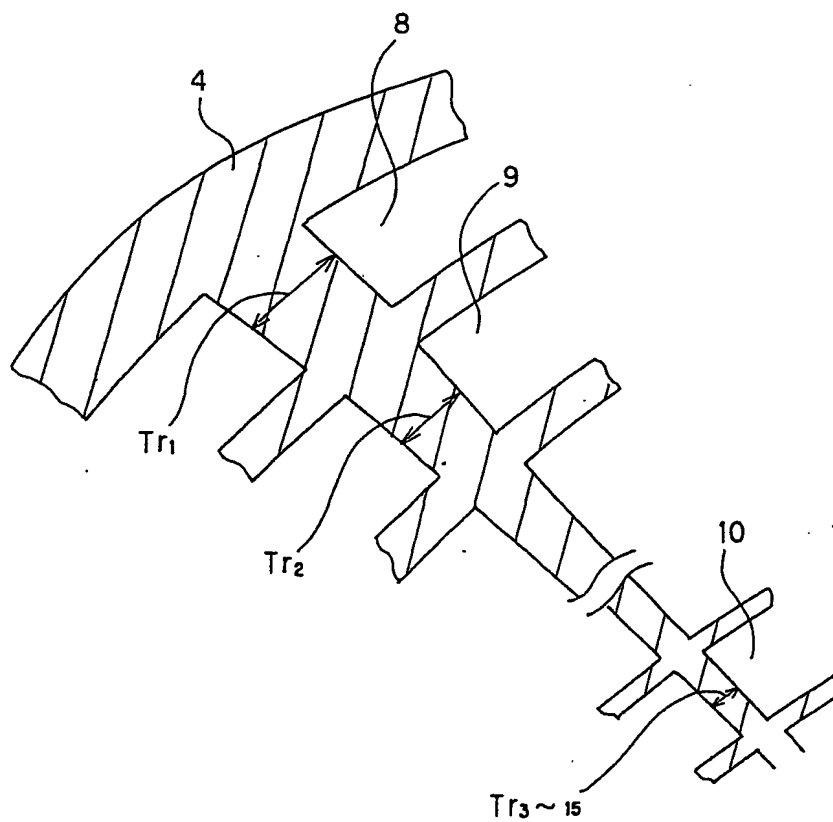


図2(b)



4/16

図5

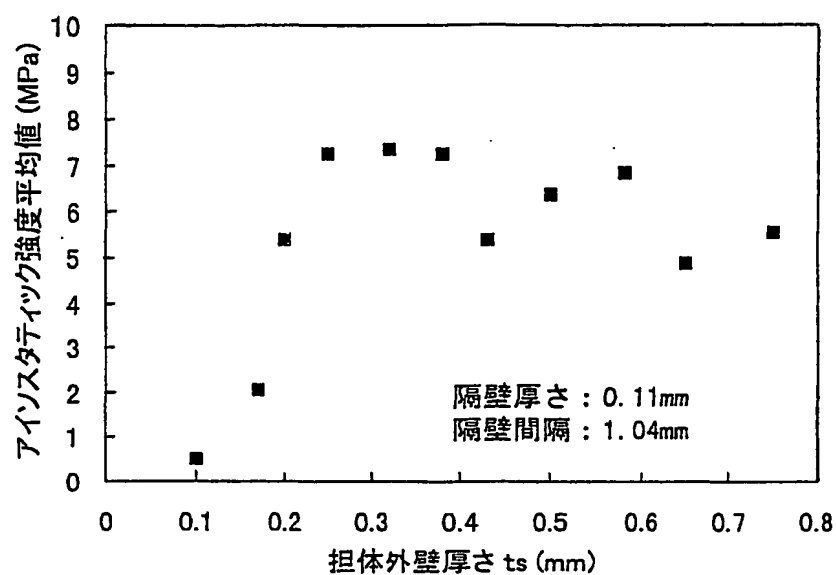


図6

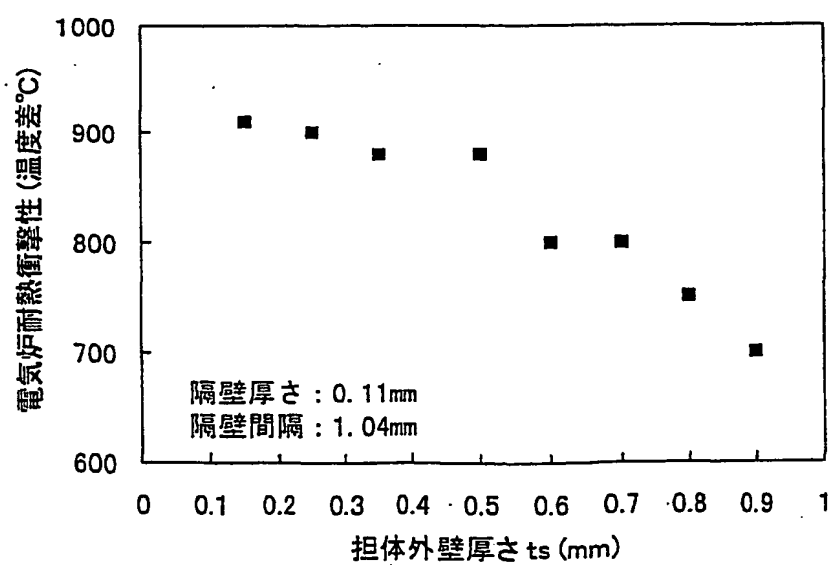
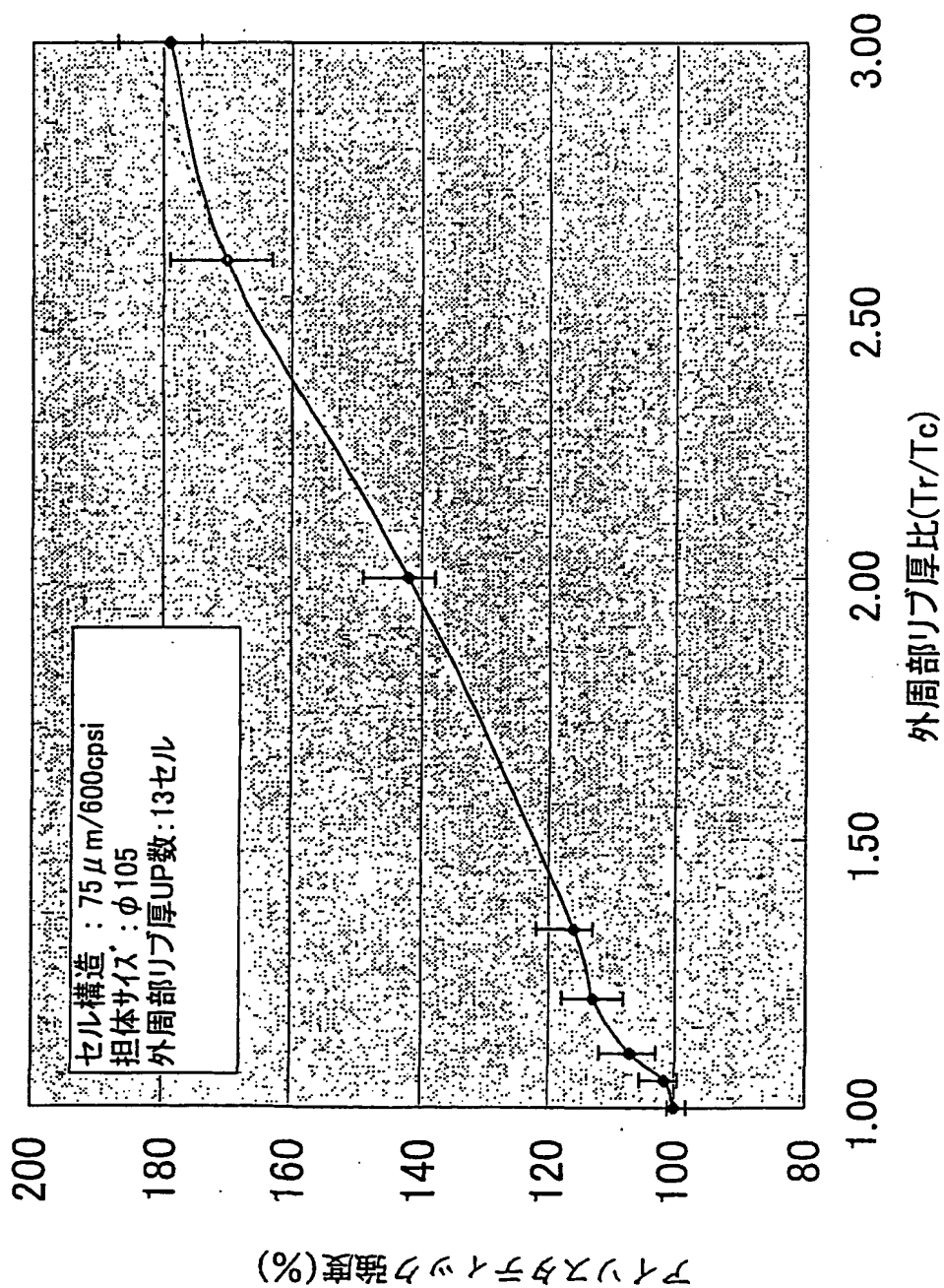


図8



8/16

図10

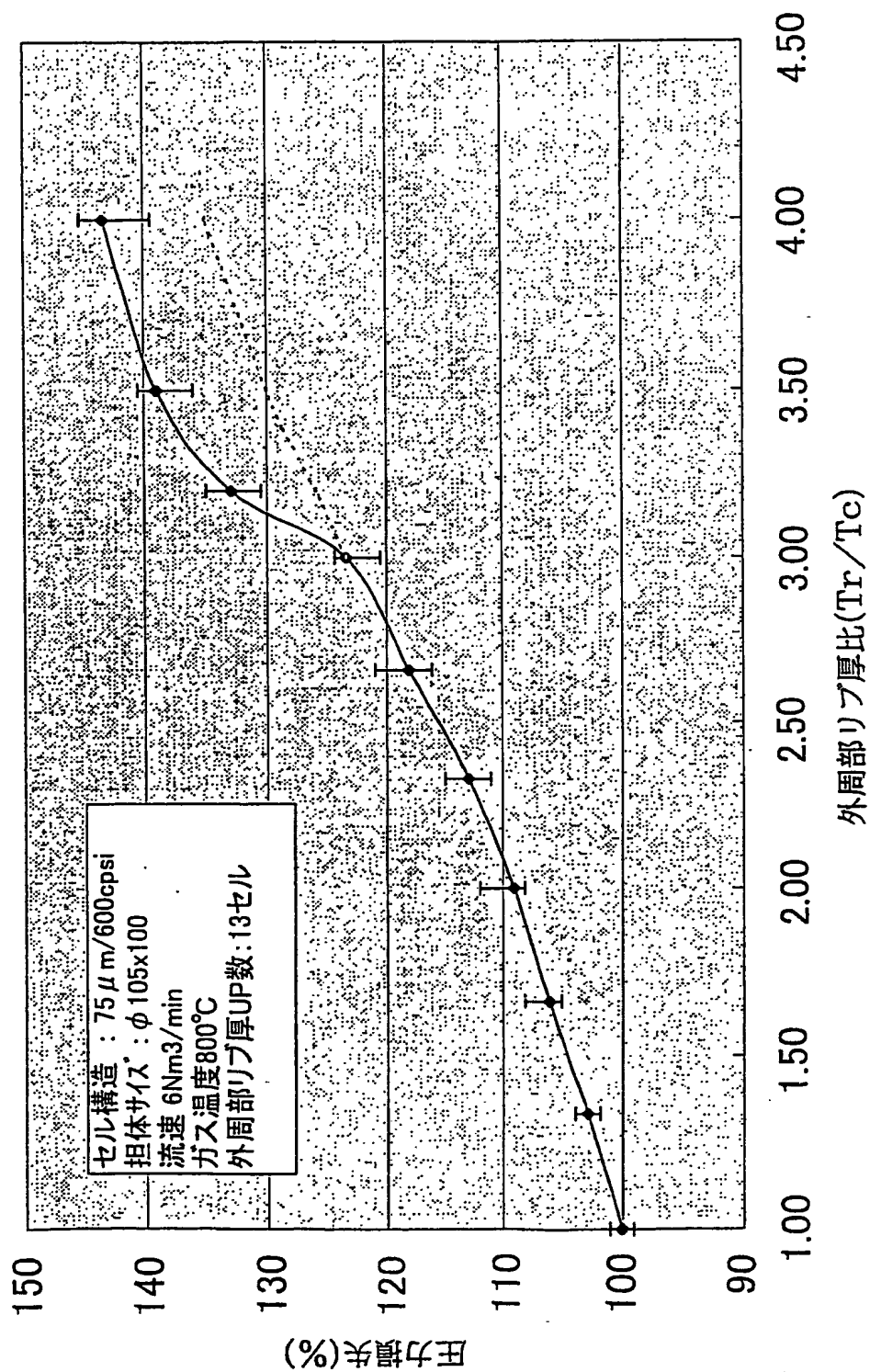


図12

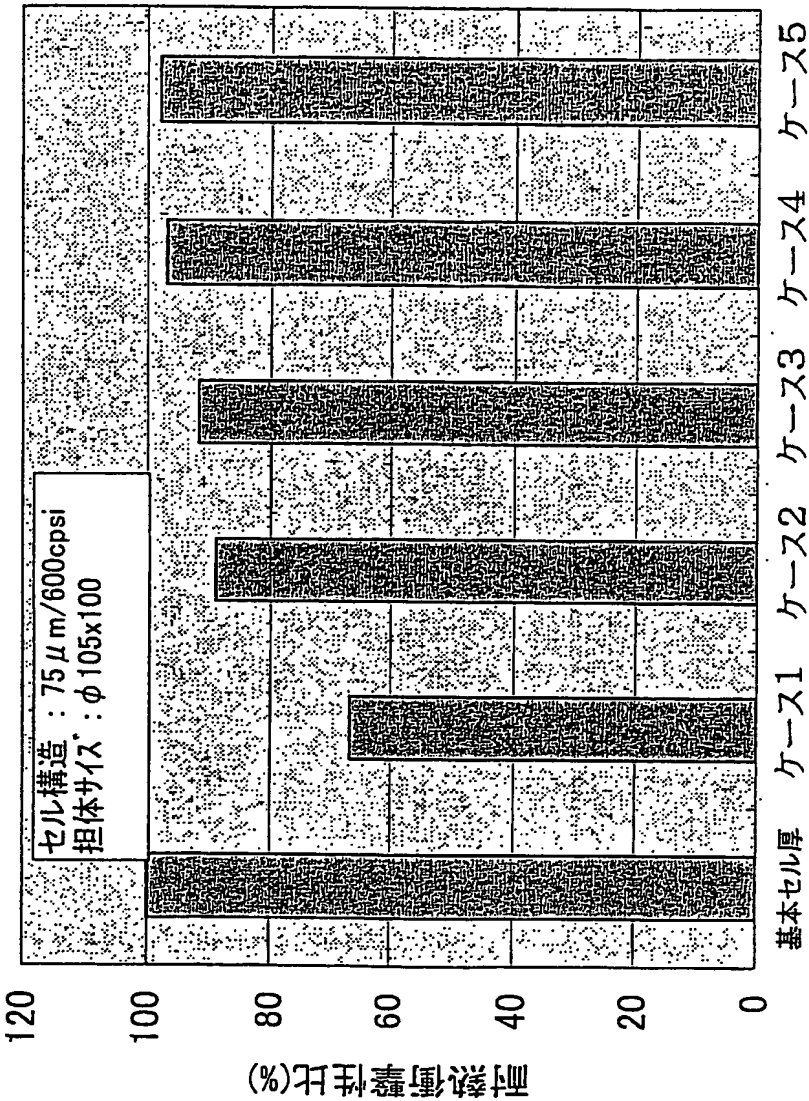


図14

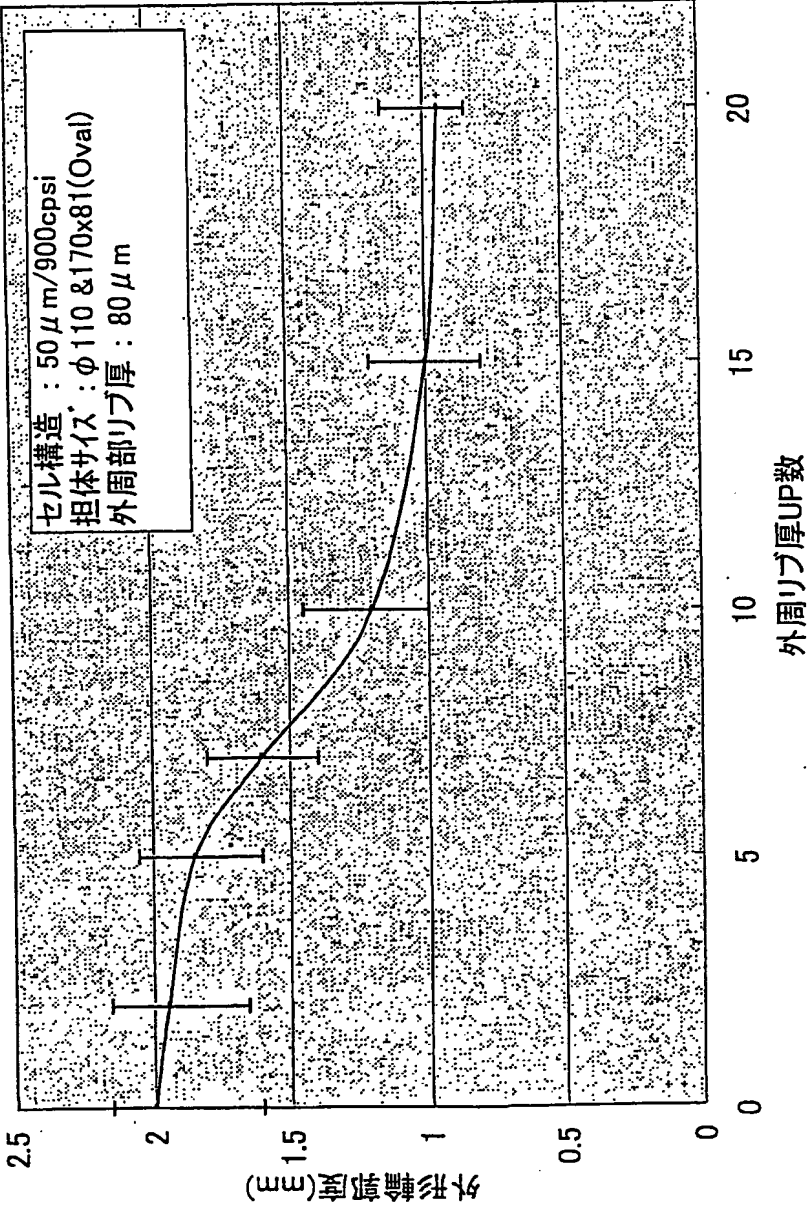
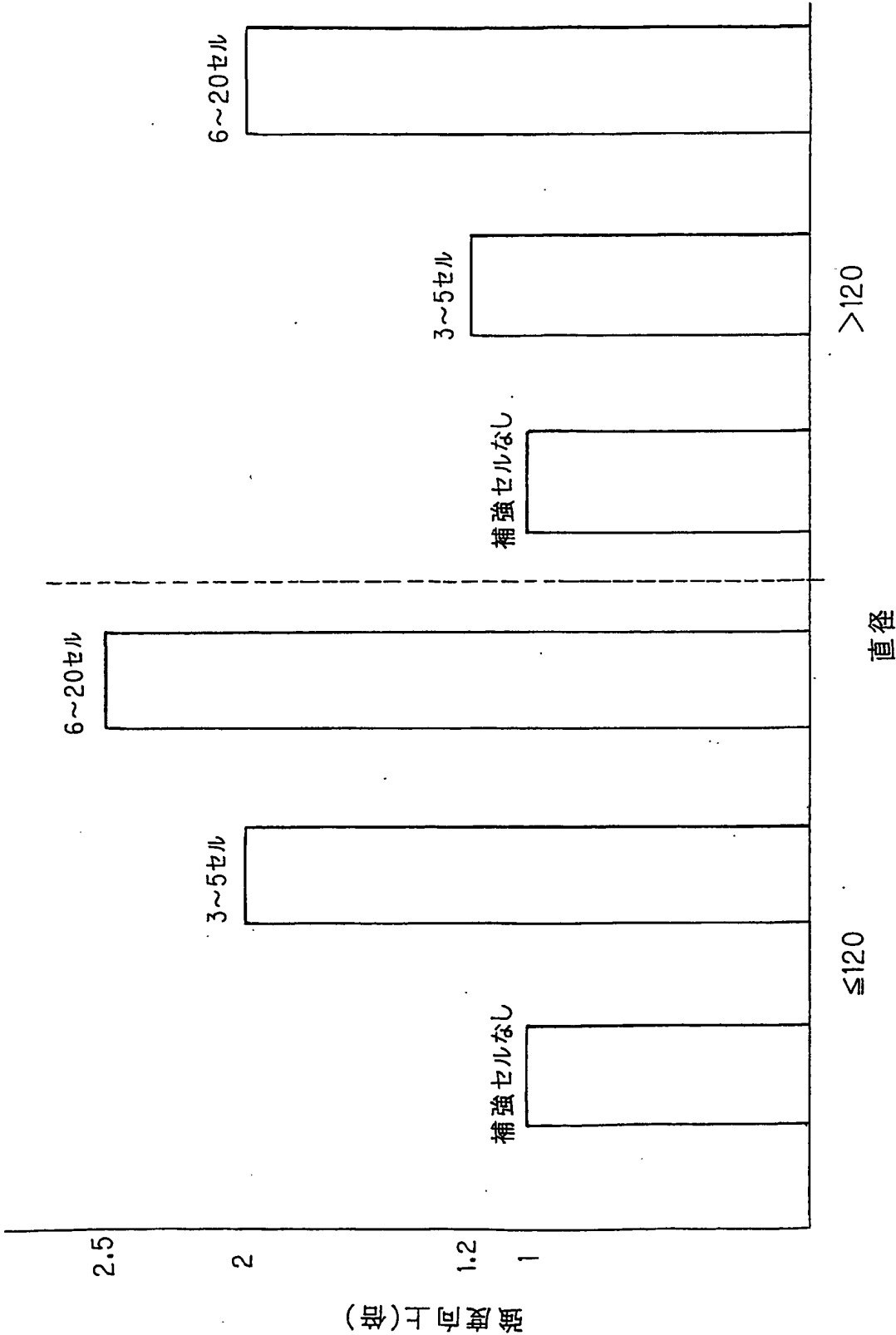


図16



16/16

図18

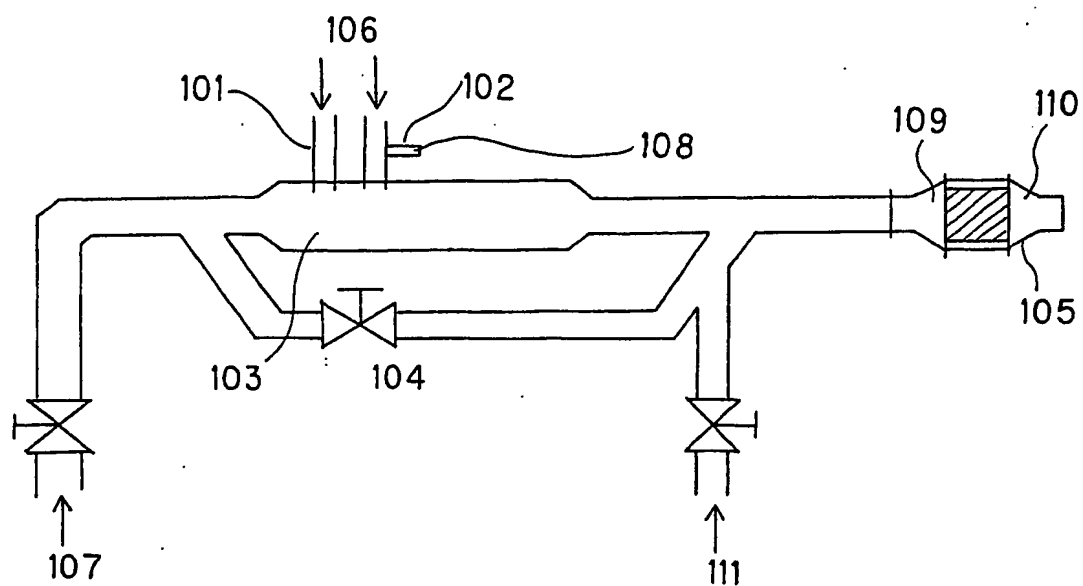
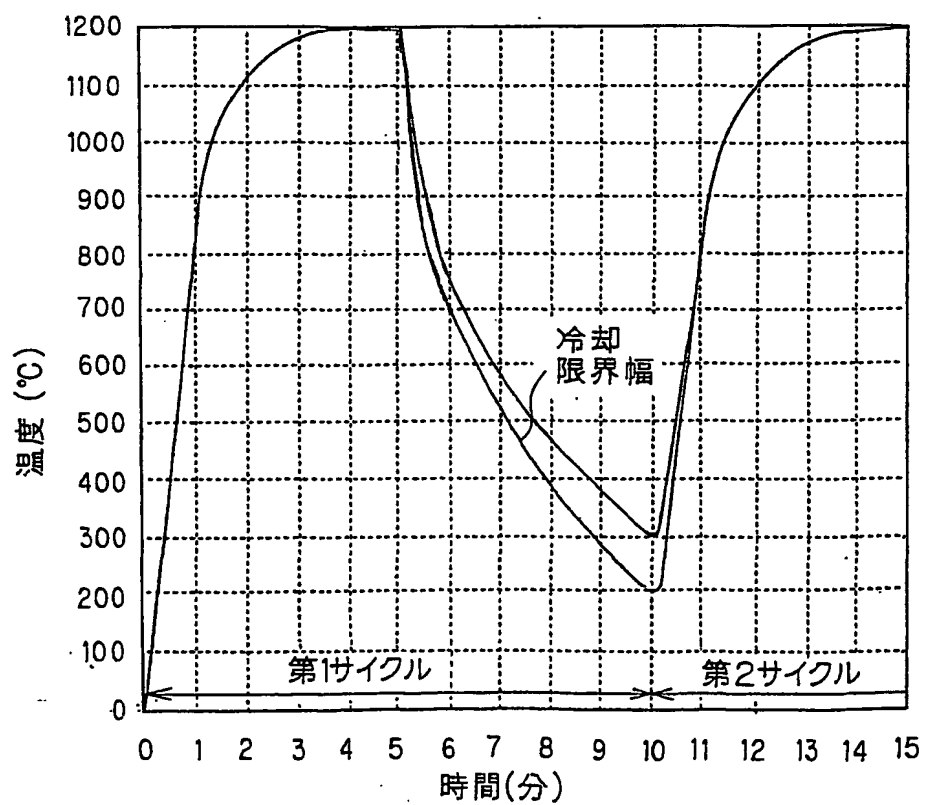


図19



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01J 35/04
B01D 53/94
F01N 3/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B01J 35/04
B01D 53/94
F01N 3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 54-110189 A (日本碍子株式会社) 29.08月. 1979 (29.08.79), 特許請求の範囲、第1図~第5図 (ファミリーなし)	1~19
A	US 4233351 A (NIPPON SOKEN, INC.) 11.11月. 1980 (11.11.80), Claim, Fig4-Fig9 & JP 54-150406 A	1~19
A	EP 867222 A2 (NGK INSULATORS, LTD) 30.09月. 1998 (30.09.98), Claim, Fig1-Fig6 & US 6060148 A & JP 10-264274 A	1~19
A	JP 11-277653 A (日本碍子株式会社) 12.10	1~19

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.10.01

国際調査報告の発送日

30.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区籠が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺本 光生

4T

7821

電話番号 03-3581-1101 内線 6410

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.